

51

Int. Cl.:

C 07 c, 17 04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 22

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 153 268

Aktenzeichen: P 21 53 268.3

Anmeldetag: 26. Oktober 1971

Offenlegungstag: 3. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Kontinuierliches Vorphosgenierungsverfahren für die Herstellung von organischen Isocyanaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Mitrowsky, Alexander, Dr., 4047 Dormagen;
Klappert, Helmut, Dr., 5000 Köln;
Zenner, Karl-Friedrich, Dr., 4047 Dormagen;
Hagen, Willi, 5090 Leverkusen

DI 2 153 268

~~FARBENFABRIKEN~~ BAYER AG

25. Okt. 1971

LEVERKUSEN - Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen

Mr./Wk

Kontinuierliches Vorphosgenierungsverfahren für
die Herstellung von organischen Isocyanaten

Die kontinuierliche Durchführung von chemischen Umsetzungen, bei denen zwei oder mehrere Reaktionspartner in flüssiger, gelöster, suspendierter und/oder gasförmiger Form zusammengebracht werden und zu einem festen End- oder Zwischenprodukt reagieren, ist in der Technik wegen auftretender Verstopfungen oft mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

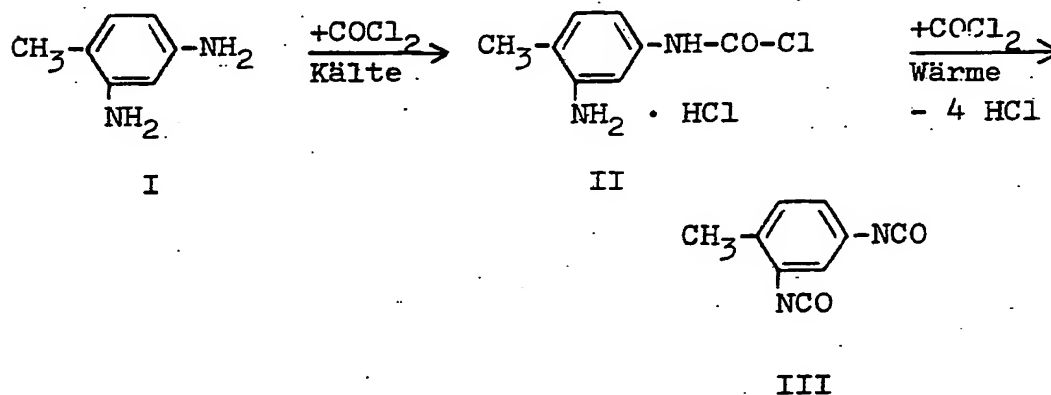
Zu derartigen verstopfungsanfälligen Reaktionen gehört z.B. die kontinuierliche Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln. Man teilt daher den Herstellungsprozeß in zwei getrennte Verfahrensstufen auf. In der ersten sogenannten "Vorphosgenierungs"- oder "Kaltphosgenierungsstufe" (vgl. W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie 562 (1949) S. 96) läßt man die Basenlösung, die Aufschlammung der Base oder ihr Carbonisierungsprodukt mit Phosgen oder mit einer Lösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel reagieren, wobei eine Suspension gebildet wird, die aus Carbaminsäurechlorid, Aminhydrochlorid und geringen Mengen an freiem Isocyanat besteht. In einer zweiten Stufe, der sogenannten "Heißphosgenierung" wird bei höherer Temperatur so lange Phosgen zugeführt, bis

Le A 11 671

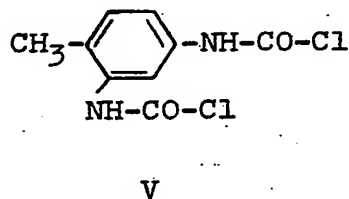
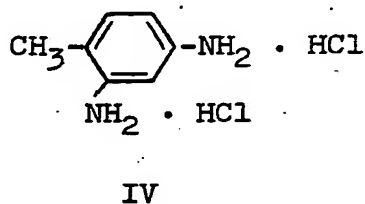
309818/1172

2

die Umsetzung zum Isocyanat beendet ist. Für das 1,2,4-Toluy-
lendiamin (I) kann man folgenden Reaktionsverlauf annehmen:
(vgl. W. Siefken, 1.c.):



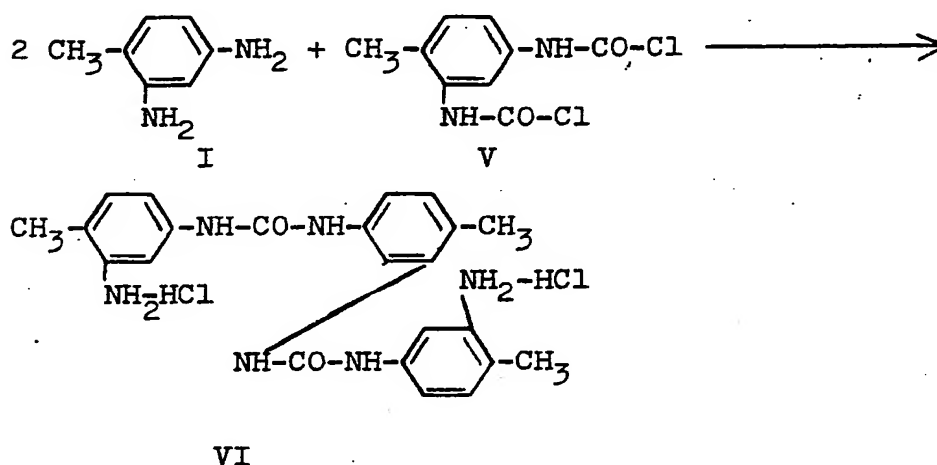
Zunächst reagiert (I) in der Vorphosgenierstufe zu einer feinen Suspension, die wahrscheinlich das Hydrochlorid des Carbaminsäurechlorids (II) darstellt, wobei aber anzunehmen ist, daß gleichzeitig auch Bis-Hydrochlorid (IV) oder Bis-Carbaminsäurechlorid (V) entstehen, die beide ebenfalls feste Körper sind.



In der Heißphosgenierstufe werden dann (II), (IV) und (V) mit Phosgen, das zweckmäßig im Überschuß angewendet wird, zum Toluylen-2,4-diisocyanat (III) umgesetzt. In jedem Fall sind also nach dieser Arbeitsweise für die Herstellung von Isocyanaten zwei getrennte Operationen notwendig.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Kaltphosgenierstufe zu umgehen oder gewissermaßen zu überspringen. Nach einem bekannten Verfahren wird die Vorphosgenierung in einer geschlossenen Gegenstrommischkammer vorgenommen und die entstehende Suspension unmittelbar der Heißphosgenierstufe zugeführt. Eine derartige Gegenstrommischkammer besitzt keine beweglichen Teile und keine Fördereigenschaften. Die Durchmischung der Komponenten wird durch eine geeignete geometrische Anordnung der Mischkammer lediglich mit Hilfe des Vordrucks bewirkt, mit welchem die Aminlösung und das Phosgen bzw. die Phosgenlösung in die Mischzone gefördert werden. Ein Nachteil dieser Durchführungsweise der Vorphosgenierung von Aminen ist jedoch immer dann gegeben, wenn die Vorphosgenierungsprodukte dazu neigen, unlösliche oder höhermolekulare Umsetzungsprodukte zu ergeben, die fest an der Wandung der Mischkammer haften, sich zu dickeren Schichten aufbauen und so zu Verstopfungen führen. Die Mischkammer muß dann ausgebaut und gereinigt werden, was abgesehen von der Produktionsunterbrechung wegen der Giftigkeit und Leichtflüchtigkeit von Phosgen und der toxischen Eigenschaften der meisten eingesetzten Amine äußerst unerwünscht ist, da seitens des Bedienungspersonals umfangreiche Vorsichtsmaßnahmen, z.B. beim Öffnen unter Druck stehender Flanschverbindungen zu treffen sind. Ein weiterer Nachteil der beschriebenen Gegenstrommischkammer ist ihre begrenzte Anwendungsbreite für die Mischung von Flüssigkeiten, da die Mengen der zu mischenden Komponenten zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen müssen, das weder wesentlich unter- noch überschritten werden darf, da sonst der optimale Bereich für eine gute Durchmischung verlassen wird. Da Flüssigkeiten inkompressibel sind, ist eine Energiezufuhr zur Erzeugung einer stärkeren Turbulenz zwecks ausreichender Durchmischung auch bei ungünstigen

Mengenverhältnissen der Reaktionspartner nur begrenzt möglich. Entstehen beim Zusammenbringen der flüssigen Komponenten feste Produkte, muß man auf jeden Fall bestimmte Mengenverhältnisse einhalten, die durch Konstruktion und Bauart der entsprechenden Gegenstrommischkammer gegeben sind. Zu den Aminen, bei deren Vorphosgenierung über eine Mischkammer leicht Verstopfungen eintreten können, zählen insbesondere Polyamine wie (I), 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder 1,6-Hexamethylen-diamin, da deren Bis-Hydrochloride, Bis-Carbaminsäurechloride oder Carbaminsäurechloridchlorhydrate bei der Vorphosgenierungstemperatur in den für die Phosgenierung verwendeten Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich sind und da wegen des polyfunktionellen Charakters, z.B. der genannten Diamine während der Vorphosgenierung infolge örtlicher unzureichender Durchmischung höhermolekulare Produkte gebildet werden können, was durch nachstehende Reaktionsgleichung angedeutet werden soll:



Wegen der dargelegten Nachteile hat sich auch z.B. für die Vorphosgenierung von 1,2,4-Toluyldiamin (I) eine Gegenstrommischkammer in der Technik bisher nicht einführen können.

5

Ein weiteres Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten besteht darin, eine Lösung eines organischen Amins mit einer Phosgenlösung in turbulenter Strömung in einem Reaktor zusammen zu bringen, der in geschlossenem Kreislauf oder in geschlossenen Schleifen durchlaufen wird. Bei dieser Arbeitsweise ist die Gefahr einer Verstopfung an der Stelle, an welcher Aminlösung und Phosgenlösung zusammentreffen, sehr groß, weshalb es auch nicht an Versuchen gefehlt hat, dieses Verfahren zu verbessern.

Eine der möglichen Verbesserungen dieses Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß spezielle Mischvorrichtungen für das Zusammenbringen von Aminlösung und Phosgenlösung oder von Aminlösung und Phosgenlösung zusammen mit im Kreislauf geführter Isocyanatlösung eingesetzt werden. Der eigentliche Mischvorgang spielt sich in dünner Schicht unter hoher Scherbeanspruchung von getrennt zugeführten Lösungen ab. Durch Schergeschwindigkeiten von mindestens 700 reziproken Sekunden, die man durch entsprechende Vordrücke, mit denen die Reaktionspartner gefördert werden, sowie durch entsprechende Konstruktion der Mischvorrichtung erreicht, werden Verstopfungen weitgehend vermieden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß man für den Mischvorgang relativ viel Energie aufwenden muß. Weiter muß gerade wegen der hohen Scherbeanspruchung der Teil der Mischvorrichtung, in dem die eigentliche Reaktion stattfindet, die ja eine feststoffbildende und zum Teil unter Gasentwicklung verlaufende Reaktion ist, aus sehr hochwertigem und besonders erosionsfestem Material ausgeführt sein, um ausreichende Standzeiten der Mischvorrichtung zu erzielen und die Verfahrensvorteile auszunutzen. Ein weiterer Nachteil dieser Mischvorrichtungen ist, daß sie nicht in weiten Grenzen belastbar sind, weshalb ausdrücklich unabhängig voneinander einstellbare Einlaßöffnungen

für radiale oder tangential Fluideigkeitszufuhr genannt werden.

Ein weiteres Verfahren, bei der Herstellung von Isocyanaten die erste Umsetzung eines organischen Amins oder einer Aminlösung mit Phosgen oder einer Phosgenlösung so durchzuführen, daß keine Verstopfungen entstehen, ist dadurch gekennzeichnet, daß für den Mischvorgang ein Venturimischer eingesetzt wird, in welchen die Reaktionspartner mit hohem Druck eingegeben werden müssen, damit in der Reaktionszone eine solche Strömungsgeschwindigkeit herrscht, auf Grund derer eine Verstopfung vermieden wird. Für dieses Verfahren gelten ebenfalls die Nachteile, die bei der Diskussion der vorstehend aufgezählten Verfahren erwähnt sind, wie energetisch ungünstige Arbeitsweise, geringer Belastungsspielraum, da optimale Durchführung nur bei Zuführung der Reaktionspartner in bestimmten Mengenverhältnissen gegeben ist, sowie konstruktive Ausführung der besonders durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten, bei denen sich erst Verstopfungen vermeiden lassen, gefährdeten Apparateteile aus teuren Sondermaterialien.

Es ist ein weiteres Verfahren bekannt, demgemäß bei der Herstellung von Isocyanaten die Umsetzung eines organischen Amins mit Phosgen in einem inerten Lösungsmittel kontinuierlich in einem Tubularreaktor durchgeführt wird. Die Reaktionspartner werden dabei unter hohem Druck miteinander gemischt. Damit keine Rückvermischung der Komponenten erfolgt, die zu Verstopfungen führen kann, muß der Tubularreaktor so ausgebildet sein, daß in ihm ein Fluß herrscht, der durch eine Reynoldszahl von wenigstens 2100, vorzugsweise 5000 bis 2.000.000 oder höher charakterisiert werden kann. Zur Erzeugung derartiger Strömungsverhältnisse muß relativ

viel Energie aufgewendet werden. Ein weiterer Nachteil ist, daß die beschriebenen Tubularreaktoren nur in einem bestimmten Temperaturbereich optimal arbeiten. Problematisch sind ferner die Belastungsbreite und die Werkstoff-Frage.

Weiter sei noch auf ein Verfahren zur Herstellung von organischen Polyisocyanaten eingegangen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Lösung eines organischen Amins in einem Dünnschichtreaktor mit Chlorwasserstoff oder einer Mischung von Chlorwasserstoff und Phosgen behandelt wird und daß das dabei entstehende, vorwiegend aus Aminhydrochlorid bestehende Reaktionsgemisch in eine nachgeschaltete Phosgenierungsvorrichtung strömt. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Reaktionswärme ganz oder teilweise von einem Kühlmedium abgeführt wird, das durch einen um den Dünnschichtreaktor angebrachten Mantel strömt. Die abgeführte Wärmemenge ist verloren und kann nicht in der nachgeschalteten Phosgenierungsvorrichtung ausgenutzt werden. Ferner ist von Nachteil, daß die gebildeten Aminhydrochloride in fester, kristalliner Form ausfallen und so in der Reaktionszone des Dünnschichtreaktors zu beträchtlicher Erosion Anlaß geben.

Die Kalt- oder Vorphosgenierung wird auch schon kontinuierlich und in sehr kurzer Zeit mittels eines Verfahrens durchgeführt, wobei eine Lösung oder Aufschlämmung des Amins in einem inerten Lösungsmittel kontinuierlich und ohne Außenkühlung in einer Mischvorrichtung, die ein Turbomischer oder eine Kreiselpumpe sein kann, unter intensivem Rühren zusammengebracht und das so erhaltene Reaktionsgemisch dann in üblicher Weise der Heißphosgenierung unterworfen wird. Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß die Komponenten ohne Kühlung miteinander vereinigt werden, wodurch eine technische Verein-

8

fachung und beträchtliche Energieersparnis erzielt werden, und daß wegen der infolge intensiver mechanischer Durchmischung der Reaktionspartner sehr feinen Verteilung der Vorphosgenierungsprodukte die Heißphosgenierung in kürzerer Zeit, als es bei den üblichen Zweistufenverfahren möglich ist, ohne Nachteile für die Reinheit und Ausbeute der Verfahrensprodukte durchgeführt werden kann. Die verwendeten Turbomischer haben sich wegen der genannten Verfahrensvorteile in der chemischen Technik für die Durchführung von Vorphosgenierungsreaktionen einführen können, obwohl sie von der Energieseite her betrachtet nicht das Optimum darstellen. In ihnen erfolgt die innige Durchmischung der Reaktionspartner durch mechanisch bewegte Teile. Die Förderung der Reaktionsmasse wird durch den Vordruck bewältigt, mit dem die Komponenten in den Turbomischer eingespeist werden. Die verwendeten Kreiselumpen, in deren Saugstutzen kontinuierlich durch getrennte Leitungen die Reaktionspartner eingegeben werden, haben sich jedoch nicht durchsetzen können, obwohl sie mit dem Mischeffekt noch den Vorteil verbinden, daß sie gleichzeitig auch die Förderung der Reaktionsmasse in die nachgeschaltete Heißphosgenierstufe vornehmen können, was energiemäßig günstig ist. Es läßt sich nämlich nicht vermeiden, daß an der Stelle, an welcher durch getrennte Leitungen das Amin oder die Aminlösung bzw. Aminsuspension mit dem Phosgen oder der Phosgenlösung in den Saugstutzen zusammengeführt werden, sich unlösliche Produkte festsetzen und nach mehr oder weniger langer Betriebsdauer eine Verstopfung ergeben, was zu den gleichen betrieblichen Schwierigkeiten führt wie für die Gegenstrommischkammer geschildert. Während man monofunktionelle Amine wie Anilin, *N*-Naphthylamin, Stearylamin, Phenetidin oder Cyclohexylamin, deren Vorphosgenierungsprodukte nicht oder nur wenig zu Verstopfungen Anlaß geben, in der

3

angegebenen Weise zu den entsprechenden Isocyanaten phosgenieren kann, ist es nicht möglich, polyfunktionelle Amine wie Toluylendiamin (I) 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder 1,6-Hexamethylendiamin über eine längere Dauer durch eine Kreislaspumpe wirtschaftlich vorzuphosgenieren, da nach einer Laufzeit von ca. 5 bis maximal ca. 20 Stunden der Saugstutzen der Pumpe so verstopft ist, daß auch ein Spülen mit heißem Lösungsmittel keine Abhilfe mehr schaffen kann und die Pumpe und meist auch die angeschlossenen Leitungen ausgebaut und gereinigt werden müssen. Da aber gerade die sich von polyfunktionellen Aminen ableitenden Polyisocyanate wie Toluylendiisocyanat (III), 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder 1,6-Hexamethylendiisocyanat kommerziell sehr wichtige Produkte sind, stellte sich also die Aufgabe, die Mängel der beschriebenen bekannten Vorphosgenierweisen zu beseitigen unter gleichzeitiger Beibehaltung der Vorteile wie kürzere Heißphosgenierzeit, geringerer Energieverbrauch und erhöhte Ausbeute.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein verbessertes Verfahren für die kontinuierliche Vorphosgenierung von organischen primären Aminen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Lösung der Base in einem inerten Lösungsmittel mit einer Auflösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel kontinuierlich und ohne Außenkühlung im Innern einer mehrstufigen Kreislaspumpe an einer Stelle zusammengeführt wird, an welcher sich ohne die Einstellung bestimmter Druck- oder Strömungsverhältnisse ohnehin starke Turbulenz befindet. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird dann in üblicher Weise der Heißphosgenierung unterworfen. Bei der weiteren Ausarbeitung hatte es sich nämlich gezeigt, daß man bei der Vorphosgenierung über eine Kreislaspumpe auch bei langer Betriebsdauer keinerlei Verstopfungen mehr erhält, wenn man eine mehrstufige Kreisel-

10

pumpe benutzt und die Phosgenlösung in den Saugstutzen und die Basenlösung durch einen zusätzlichen seitlichen Zugang in den Saugteil der zweiten Stufe in die mehrstufige Kreiselpumpe einführt. Handelsübliche mehrstufige Kreiselpumpen müssen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erst mit einem derartigen seitlichen Stutzen versehen werden. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, an welcher Stelle der zusätzliche Stutzen angebracht wird. Diese Stelle muß möglichst genau zwischen den Laufrädern der ersten und der zweiten Stufe liegen, wo noch die von dem ersten Kreisel erzeugte Turbulenz in der durch den Saugstutzen eingetretenen Phosgenlösung vorhanden ist, wo sich aber auch bereits eine gewisse Saugwirkung der zweiten Stufe bemerkbar macht. Die durch den seitlichen Zugang eintretende Basenlösung trifft im Saugteil der zweiten Stufe auf eine in starker Turbulenz befindliche Phosgenlösung. Es ist auch möglich, durch mehrere zusätzlich angebrachte seitliche Stutzen die Aminlösung in das Innere der mehrstufigen Kreiselpumpe einzuführen, jedoch bietet diese Arbeitsweise wegen des Problems der gleichmäßigen Verteilung der Aminlösung keine Vorteile. Durch die Reaktion entstehen die Vorphosgenierungsprodukte infolge der intensiven mechanischen Durchwirbelung in sehr fein verteilter Form, werden durch die zweite Stufe angesaugt, zusätzlich noch zerkleinert und entweder als solche oder gegebenenfalls durch weitere Stufen in die Heißphosgenierzone gefördert.

Ein Zusammenbringen der Reaktionspartner Phosgenlösung und Basenlösung bereits im Saugteil der ersten Stufe, in dem die Phosgenlösung durch den Saugstutzen der Pumpe und die Basenlösung durch einen zusätzlichen seitlichen Zugang in den Saugteil der ersten Stufe eingeführt werden, ergibt nicht

M

den gewünschten Effekt, da die Vorphosgenierungsprodukte infolge unzureichender Turbulenz im Saugteil der ersten Stufe in kompakter Form ausfallen und bereits nach sehr kurzer Betriebsdauer insbesondere beim Einsatz von polyfunktionellen Aminen zu einer Verstopfung führen. Bringt man den zusätzlichen seitlichen Stutzen in dem Raum zwischen dem ersten und dem zweiten Kreisel nicht genau in der Mitte, sondern mehr zum ersten Kreisel hin an, so geschieht es sehr leicht, daß Phosgenlösung in die seitliche Leitung gedrückt wird, durch welche die Basenlösung in die Pumpe gefördert werden soll, und dort eine Ausfällung der Vorphosgenierungsprodukte und damit eine Verstopfung erfolgt. Das gleiche tritt ein, wenn der zusätzliche seitliche Stutzen direkt auf ein Laufrad trifft. Bringt man hingegen den seitlichen Zugang für die Basenlösung in dem Raum zwischen dem ersten und dem zweiten Kreisel, weitgehend zum zweiten Kreisel hin gerichtet, an, so haben die Vorphosgenierungsprodukte keine Gelegenheit, sich fein genug zu verteilen, ehe sie von der zweiten Stufe angesaugt werden, und es kann wiederum zu einer Verstopfung kommen. Vorstehende Darlegungen und Erfahrungen betreffs der optimalen Lage des zusätzlichen seitlichen Zugangs für die Aminlösung gelten sinngemäß auch für die Räume zwischen dem zweiten und dem dritten Kreisel, dem dritten und dem vierten Laufrad usw. Es ist aber auch möglich, durch einen seitlichen Stutzen genau in der Mitte in dem Raum zwischen dem zweiten und dem dritten oder dem dritten und einem vierten Kreisel die Aminlösung der Phosgenlösung zuzuführen, wie es in der Mitte zwischen dem ersten und dem zweiten Laufrad möglich ist. Da aber infolge des höheren Druckes, den die Phosgenlösung dort besitzt, diese nach mehr oder weniger kurzer Zeit in den seitlichen Aminzugang zurückdrücken kann, was zu einer Verstopfung führt, ist diese Arbeitsweise nur wenig betriebs-

12

sicher. Um diese Schwierigkeiten zu beheben, muß man die Basenlösung mit einem definierten erhöhten Druck in die Pumpe fördern, der dem der Phosgenlösung an der Stelle, an welcher Amin- und Phosgenlösung zusammengeführt werden sollen, genau entspricht. Dies ist einmal technisch aufwendig und hat zum anderen den Nachteil, daß bei den geringsten Druckschwankungen doch wieder eine Verstopfung eintreten kann. Demgegenüber hat die Arbeitsweise, daß Phosgenlösung und Basenlösung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Saugteil der zweiten Stufe zusammengebracht werden, den Vorteil, daß die Drücke, mit denen Phosgen- und Basenlösung in die Vorphosgeniermischpumpe gefördert werden, nicht genau aufeinander abgestimmt sein, sondern lediglich in der gleichen Größenordnung liegen müssen. Dadurch besitzt das erfindungsgemäße Mischphosgeniervverfahren über eine mehrstufige Kreiselpumpe eine große Variationsbreite auch hinsichtlich der Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten. Die Anwendungsbreite kann man zusätzlich noch dadurch erhöhen, daß man eine mehrstufige Kreiselpumpe wählt, die ein größeres Volumen fördern kann, als der Summe von Phosgenlösung und Basenlösung entspricht. Im Gegensatz zu einer Gegenstrommischkammer, einem Tubularreaktor, einem Venturimischer oder einer ähnlichen Mischvorrichtung, bei der hohe Strömung eine Rolle spielt, ist bei der im unterbelasteten Bereich betriebenen mehrstufigen Kreiselpumpe, die zur Erzeugung der gewünschten optimalen Durchmischung der Reaktionspartner notwendige Turbulenz mit Sicherheit noch vorhanden. Dies bedingt, daß derartige mehrstufige Kreiselpumpen in sehr weiten Grenzen belastbar sind, ohne für den gewünschten Zweck der Mischung der Reaktionskomponenten und Förderung der Reaktionsmasse auch über eine lange Betriebsdauer an Wirksamkeit zu verlieren.

13

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Vorphosgenierungsverfahrens sind prinzipiell alle im Handel befindlichen nicht selbst ansaugenden zwei- bis sechsstufigen Pumpen geeignet, deren Bauart es gestattet, in der Mitte zwischen dem ersten und dem zweiten Kreisel einen zusätzlichen seitlichen Stutzen für die Zugabe der Aminlösung anzubringen. Vorteilhaft sind solche Pumpen zu verwenden, die in ihrem Innern genügend weite Durchgänge besitzen, so daß auch eine Aufschlammung von festen Teilchen in einer Flüssigkeit gut gefördert werden kann. Als besonders geeignet erwiesen sich zwei- bis sechsstufige Kreiselpumpen, wie sie im Prospekt-Schnittbild Nr. S-4400-12 der Pumpenfabrik Ritz & Schweizer, Schwäbisch Gmünd abgebildet sind. Eine vorteilhafte Umdrehungsgeschwindigkeit der Kreisel liegt zwischen 1000 und 3500 Umdrehungen pro Minute. Es ist zweckmäßig, die Reaktionspartner Phosgen und Base der Pumpe in Form einer Lösung in einem inerten, für Phosgenierreaktionen geeigneten Lösungsmittel zuzuführen. Als Lösungsmittel lassen sich vor allem aromatische und aliphatische (Chlor)-Kohlenwasserstoffe verwenden. Genannt seien beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Dichlortoluole, Trichlorbenzole, Benzinfraktionen oder chlorierte Diphenyle. Es können aber auch Lösungsmittel wie Essigsäureäthylester, 1,4-Dioxan, Tetramethylensulfon, Dimethylsulfon oder Benzonitril sowie Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die in der Technik für Phosgenierreaktionen eingeführten Lösungsmittel Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol verwendet. Die Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Vorphosgenierungsverfahrens ist jedoch nicht an ein bestimmtes Lösungsmittel gebunden. Die Reaktionskomponenten Phosgenlösung und Basenlösung können im Saugteil der zweiten Stufe einer zwei- bis sechs-

BAD ORIGINAL

309510-1152

14

stufigen Kreiselpumpe ohne Kühlung miteinander vereinigt werden, wodurch eine große technische Vereinfachung und eine beträchtliche Energieersparnis erzielt werden. Die Konzentrationen und Mengen beider Lösungen können in weiten Grenzen variiert werden mit der Maßgabe, daß die Phosgenmenge auf jeden Fall für die Reaktion ausreichend sein muß. Zweckmäßigerweise wird die Phosgenlösung im Überschuß angewendet. Im allgemeinen setzt man eine ca. 5 - 40 Gew.-%ige Aminlösung und eine ca. 20 - 65 Gew.-%ige Phosgenlösung ein. Die Phosgenmenge soll so bemessen sein, daß pro val Amin mindestens 1 Mol Phosgen vorhanden ist. Empfehlenswert ist, pro val Amin ca. 1,5 bis 3 Mol Phosgen einzusetzen. Die Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Vorphosgeniervorgangs ist jedoch nicht an bestimmte Konzentrationen in der Aminlösung oder Phosgenlösung oder an einen bestimmten Phosgenüberschuß gebunden.

Infolge der Reaktionswärme tritt bei der Mischung von Phosgenlösung und Basenlösung ein Temperaturanstieg auf, was jedoch für die Durchführung des erfindungsgemäßen Vorphosgeniervorgangs nicht kritisch ist. Ohne Nachteile für Ausbeute und Reinheit der Verfahrensprodukte kann die Austrittstemperatur des Vorphosgeniervorgangs aus der mehrstufigen Kreiselpumpe zwischen +50 bis etwa +100° C liegen. Es ist nicht notwendig, die Phosgenlösung oder Basenlösung vor dem Eintritt in die Vorphosgeniervorgangspumpe etwa zu kühlen, wie es für eine Vorphosgenierung nach dem Zwei-Stufen-Verfahren erforderlich ist. Zweckmäßigerweise wendet man die Phosgenlösung und die Basenlösung mit den Temperaturen an, bei denen sie im Betrieb ohnehin vorliegen, das sind etwa -10 bis +25° C für die Phosgenlösung und ca. +50 bis ca. +110° C für die Basenlösung. Die Vorphosgenierungsprodukte werden dann durch die

/S

Mischpumpe selbst in eine nachgeschaltete Heißphosgenierstufe gefördert, wo gegebenenfalls unter Zuführung von weiterem Phosgen die Umsetzung zu dem gewünschten Isocyanat durchgeführt wird. Wegen der sehr feinen Verteilung der Vorphosgenierungsprodukte geschieht dies in einer kürzeren Zeit und mit weniger Nebenreaktionen als bei den bisher üblichen Verfahren und führt zu einer erhöhten Ausbeute an Isocyanat. Es ist nicht erforderlich, für die Fertigung geeigneter Mischpumpen Sondermaterialien einzusetzen. Handelstübliche zweistufige Kreiselpumpen aus Grauguß haben sich nach Umrüstung auf die seitliche Zufuhr der Aminlösung im kontinuierlichen betrieblichen Einsatz bestens bewährt.

Die dem erfindungsgemäßen Vorphosgenierverfahren nachgeschaltete Heißphosgenierstufe kann beliebigem Stand der Technik entsprechen und ist für die Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Vorphosgenierverfahrens nicht kritisch. Die Heißphosgenierung kann mit oder ohne Zugabe von zusätzlichem Phosgen oder einer Lösung von Phosgen unter erhöhtem Druck, leichtem Überdruck oder Normaldruck kontinuierlich oder diskontinuierlich vorgenommen werden. Damit die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens voll zur Geltung kommen, soll die Heißphosgenierung möglichst kontinuierlich in Kesseln oder Türmen unter normalem Druck oder ganz leichtem Überdruck bis etwa 1,5 atü durchgeführt werden. Besonders vorteilhaft ist es, das die Kreiselpumpe verlassende Vorphosgeniergemisch kontinuierlich von oben oder unten in einen beheizbaren Kessel oder Turm eintreten zu lassen und die Reaktion durch Zuführung von Wärme zu vollenden. Man kann auch mehrere Kessel oder Türme hintereinanderschalten oder Kombinationen von Kesseln und Türmen verwenden, wenn zur Optimierung der Reaktionsführung in der Heißphosgenierstufe ein bestimmtes Temperaturprofil eingehalten werden soll.

Le A 11 671

- 15 -

309818/1172

BAD ORIGINAL

Das erfindungsgemäße Vorphosgenierungsverfahren ist für beliebige mono- oder polyfunktionelle aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Amine verwendbar.

Geeignete Amine sind beispielsweise: Methylamin, Propylamin, Cetylamin, Stearylamin, Hexamethyldiamin, Butandiol-1,4-bis-(α -aminopropyläther, Cyclohexylamin, 1,4-Bis-aminomethylcyclohexan, 4-Aminobenzylamin, Anilin, o-, m-, p-Chloranilin, 3,4-Dichloranilin, Anisidin, o-, m-, p-Nitranilin, m-, p-Xylyldiamin, m-, p-Phenyldiamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 2,4-, 2,6-Toluyldiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, Thiophosphorsäure-4,4',4"-triaminotriphenylester, Hervorzuheben sei aber, daß das erfindungsgemäße kontinuierliche Vorphosgenierverfahren immer dann den üblichen Verfahren vorzuziehen ist, wenn es sich um die kontinuierliche, oft nur unter Schwierigkeit durchführbare Vorphosgenierung von polyfunktionellen Aminen handelt, insbesondere um die kontinuierliche Vorphosgenierung von 2,4-Toluyldiamin, 2,6-Toluyldiamin oder Gemischen aus 2,4- und 2,6-Toluyldiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan sowie die durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd erhaltenen Isomerengemische oder 1,6-Hexamethyldiamin.

Beispiel 1

Bei der Herstellung von Toluylendiisocyanat im technischen Maßstab wurde die Vorphosgenierung des eingesetzten roh destillierten Toluylendiamins (Zusammensetzung ca. 1 - 4 % 1,2,3-Toluylendiamin und 1,3,4-Toluylendiamin, ca. 78 - 82 % 1,2,4-Toluylendiamin und ca. 17 - 22 % 1,2,6-Toluylendiamin) folgendermaßen vorgenommen: In den Saugstutzen einer fünfstufigen nicht selbst ansaugenden Kreiselpumpe, deren Förderleistung für Wasser mit 100 m³ pro Stunde auf eine Höhe von über 100 m angegeben ist, wurden pro Stunde 2.200 l einer 40 %igen Phosgenlösung in Chlorbenzol und durch einen zusätzlichen seitlich angebrachten Stutzen in den Saugteil der zweiten Pumpenstufe pro Stunde 1.166 l Toluylendiaminlösung eingegeben, die durch Auflösen von 230 kg Toluylendiamin in 1.155 kg Chlorbenzol hergestellt worden war. Mischung und Reaktion der Phosgenlösung mit der Toluylendiaminlösung erfolgte in dem Saugteil der zweiten Pumpenstufe und lief kontinuierlich über einen Zeitraum von 400 Stunden störungsfrei. Die entstandene Reaktionsmasse (Aufschlammung der Vorphosgenierungsprodukte in Chlorbenzol) wurde mit einer Temperatur von ca. 65° C von der fünfstufigen Kreiselpumpe kontinuierlich in eine nachgeschaltete Heißphosgenierstufe gepumpt und wie üblich auf Toluylendiisocyanat aufgearbeitet. Die Ausbeute lag um 6 % der Theorie höher als bei der konventionellen Phosgenierung des gleichen Toluylendiamins nach dem Zweistufen-Verfahren.

Beispiel 2

In einem zweiten Großversuch wurde die Variationsbreite der Vorphosgenierung untersucht. Die durch den Saugstutzen einer zweistufigen nicht selbst ansaugenden Kreiselpumpe, deren

18

Förderleistung für Wasser mit 100 m^3 pro Stunde auf eine Höhe von 56 m angegeben ist, eingegebene Lösung von Phosgen in Chlorbenzol wurde in ihrer Menge zwischen 2.000 kg/h und 3.940 kg/h und in ihrer Konzentration zwischen 40 und 50 Gewichtsprozent variiert. Die durch einen zusätzlich seitlich angebrachten Stutzen in den Saugteil der zweiten Stufe der Kreiselpumpe eingegebene Lösung von Toluyldiamin der gleichen Qualität wie in Beispiel 1 in Chlorbenzol wurde in ihrer Menge zwischen 850 kg/h und 1.700 kg/h und in ihrer Konzentration zwischen 16 und 25 Gewichtsprozent variiert. Die Reaktionsmasse wurde mit einer Temperatur von $65 - 80^\circ \text{C}$ von der zweistufigen Kreiselpumpe während 1.270 Stunden kontinuierlich und störungsfrei in eine nachgeschaltete Heißphosgenierstufe gepumpt und wie üblich auf Toluyldiisocyanat aufgearbeitet. Die erhaltene Ausbeute wurde gegenüber dem konventionellen Zweistufen-Verfahren um 5 % der Theorie gesteigert. Die eingesetzte Menge an Phosgenlösung und Basenlösung sowie die Betriebszeiten sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Dauer	Basenlösung					
	kg/h Phosgen- lösung	%	kg/h Toluylen- diamin	kg/h Chlor- benzol	%	
8 Tage	2.810	40	208	1.120	15,7	
4 Tage	2.000	40	150	700	17,7	
2 Tage	2.740	45	260	1.300	16,7	
3 Tage	3.300	50	350	1.050	25,0	
5 Tage	2.730	45	275	1.170	19,0	
4 Tage	3.940	40	327	1.450	18,5	
6 Tage	3.020	50	327	1.450	18,5	
2 Tage	2.515	45	260	1.300	16,7	
7 Tage	2.730	45	275	1.170	19,0	
3 Tage	2.515	45	260	1.300	16,7	
4 Tage	3.020	50	327	1.350	19,5	
5 Tage	2.015	50	222	900	19,8	

Nach Beendigung des ersten Teils des Großversuchs wurde dieselbe zweistufige Kreislumppe leitungsmäßig mit einer anderen Heißphosgenierapparatur verbunden, die aus zwei hintereinandergeschalteten heizbaren Stahltürmen von 1 m Durchmesser und 9 m Länge bestand. Es wurde wiederum Toluylendiamin von der im Beispiel 1 angegebenen Qualität in o-Dichlorbenzol gelöst in der beschriebenen Weise mit Phosgen umgesetzt. Im Dauerbetrieb wurden folgende Mengen miteinander zur Reaktion gebracht: Durch den Saugstutzen im Mittel 16.700 kg/h einer 40 %igen Phosgenlösung in o-Dichlorbenzol und durch den Seitenstutzen im Mittel 8.000 kg/h einer 25 %igen Toluylendiaminlösung in o-Dichlorbenzol. Die Reaktionsmasse wurde mit einer Temperatur von 84 - 89° C von der zweistufigen Kreislumppe kontinuierlich und störungsfrei in die Turmkaskade gefördert. Die erhaltene Ausbeute wurde gegenüber dem konventionellen Zweistufenverfahren um 4 % der Theorie gesteigert.

Beispiel 3

Durch den Saugstutzen einer zweistufigen nicht selbst ansaugenden Kreislumppe, deren Förderleistung für Wasser mit 100 m³ pro Stunde auf eine Höhe von 56 m angegeben ist, werden 2.230 kg/h einer 50 %igen Phosgenlösung in Chlorbenzol eingegeben und durch einen zusätzlich seitlich angebrachten Stutzen in den Saugteil der zweiten Stufe stündlich eine Lösung von 500 kg p-Chloranilin in 885 kg Chlorbenzol zugeführt. Die Reaktionsmasse wurde mit einer Temperatur von 60 - 65° C von der zweistufigen Kreislumppe während 365 Stunden kontinuierlich und störungsfrei in eine nachgeschaltete Heißphosgenierstufe gefördert und wie üblich auf p-Chlorphenylisocyanat aufgearbeitet. Es wurde eine um 4 % der Theorie höhere Ausbeute an p-Chlorphenylisocyanat erhalten, als sie sich erzielen läßt, wenn man die Vorphosgenierung des p-Chloranilins mit einer Gegenstrommischkammer vornimmt.

Beispiel 4

Durch den Saugstutzen einer zweistufigen nicht selbst ansaugenden Kreiselpumpe, deren Förderleistung für Wasser mit 100 m^3 pro Stunde auf eine Höhe von 56 m angegeben ist, werden 3.360 kg/h einer 45 %igen Phosgenlösung in Chlorbenzol eingegeben und durch einen zusätzlich seitlich angebrachten Stutzen in den Saugteil der zweiten Stufe stündlich eine Lösung von 600 kg eines Kondensationsproduktes aus Anilin und Formaldehyd, das zu ca. 60 Gew.-% Polyaminen bestand, zugeführt. Die Reaktionsmasse wurde mit einer Temperatur von $65 - 70^\circ \text{C}$ von der zweistufigen Kreiselpumpe kontinuierlich und störungsfrei in eine nachgeschaltete Heißphosgenierstufe gefördert und wie üblich auf polymeres Isocyanat aufgearbeitet. Für die Durchführung der Heißphosgenierreaktion war nur $2/3$ der Verweilzeit erforderlich gegenüber dem Reaktionszeitraum den man zur Vollendung der Isocyanatbildung nach der Vorphosgenierung mit einer Gegenstrommischkammer benötigt.

In einer Zeichnung sind zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung rein schematisch dargestellt und nachstehend näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine zweistufige Kreiselpumpe und
Figur 2 eine fünfstufige Kreiselpumpe.

In Figur 1 wird Phosgenlösung A vor dem ersten Laufrad 10 eingegeben. Die Aminlösung B wird zwischen dem ersten Laufrad 10 und dem zweiten Laufrad 11 zugeführt. Das Vorphosgeniergemisch C wird nach dem Austritt aus der Kreiselpumpe einer Heißphosgenierstufe zugeführt.

In Figur 2 wird Phosgenlösung A vor dem ersten Laufrad 20 eingegeben. Die Aminlösung B wird auch hier zwischen dem

21

ersten Laufrad 20 und dem zweiten Laufrad 21 eingeführt. Die Laufräder 22, 23 und 24 dienen der weiteren innigen Vermischung. Das Vorphosgeniergemisch gelangt nach Verlassen der Kreisel-pumpe in eine nachgeschaltete Heißphosgenierstufe.

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur kontinuierlichen Vorphosgenierung von organischen primären Aminen durch Umsetzung einer Lösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel mit einer Lösung eines organischen Polyamins in einem inerten Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die in Turbulenz befindliche Phosgenlösung und die Aminlösung kontinuierlich und ohne Außenkühlung im Saugteil der zweiten Stufe einer mehrstufigen nicht selbst ansaugenden Kreiselpumpe in der Weise gemischt und zur Reaktion gebracht werden, daß die Phosgenlösung durch den Saugstutzen der mehrstufigen Kreiselpumpe und die Aminlösung durch einen in der Mitte zwischen dem ersten und zweiten Kreisel zusätzlich angebrachten seitlichen Zugang in die Kreiselpumpe eingegeben werden und das so erhaltene Vorphosgeniergemisch durch die mehrstufige Kreiselpumpe in eine nachgeschaltete Heißphosgenierstufe gefördert wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die kontinuierliche Vorphosgenierungsreaktion ein primäres aromatisches Monoamin eingesetzt wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein polyprimäres organisches Polyamin in die kontinuierliche Vorphosgenierungsreaktion eingesetzt wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als polyprimäre organische Polyamine in die kontinuierliche Vorphosgenierungsreaktion 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diamin sowie 4,4'-Diaminodiphenylmethan, durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd erhaltene Isomerengemische oder 1,6-Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

- 23.

12 o 22 AT: 26.10.71 OT: 03.05.73

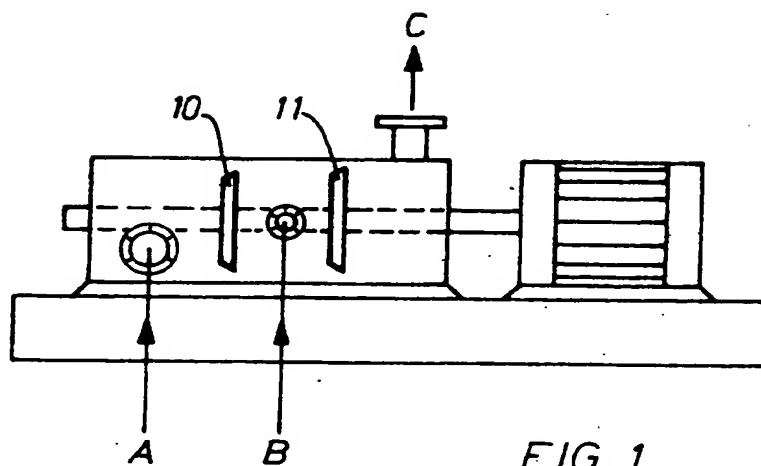


FIG. 1

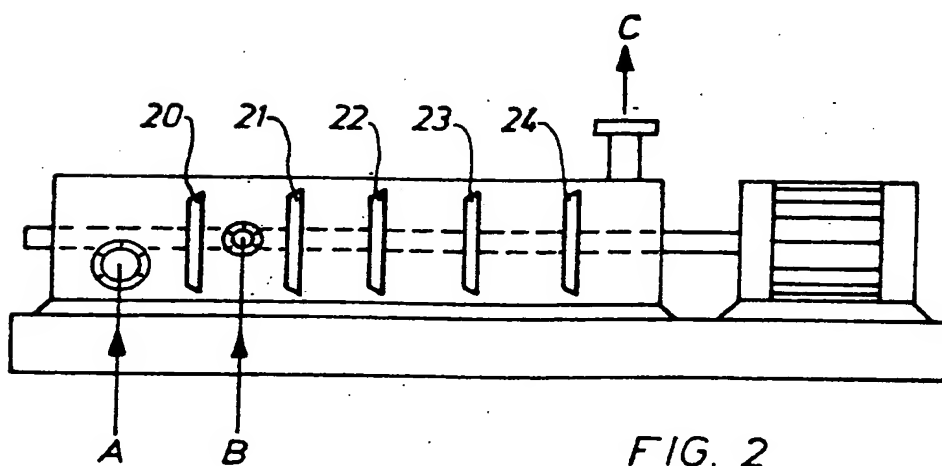


FIG. 2

309818/1172